

**ELECTROLYTIC SOLUTION WITH ALUMINUM PASSIVE STATE FILM FORMING ABILITY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY**

**Patent number:** JP2004247176  
**Publication date:** 2004-09-02  
**Inventor:** KIKUYAMA HIROHISA; WAKI MASAhide; IZUMI HIROTO; NISHIDA TETSUO; TASHIRO YASUTAKA; YAMAMOTO MASASHI  
**Applicant:** STELLA CHEMIFA CORP  
**Classification:**  
- international: **H01M4/66; H01M10/36; H01M10/40; H01M4/66; H01M10/36; (IPC1-7): H01M10/40; H01M4/66; H01M10/36**  
- european:  
**Application number:** JP20030035774 20030213  
**Priority number(s):** JP20030035774 20030213

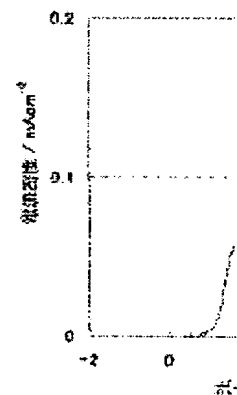
Report a data error here

**Abstract of JP2004247176**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrolytic solution suitable for a lithium secondary battery electrolyte solution capable of endowing aluminum used as a positive electrode collector of a lithium secondary battery with oxidation resistance.

**SOLUTION:** The electrolytic solution contains at least one or more kinds of quaternary aliphatic ammonium salt expressed in general formula:  
 $\text{NR}^{+}(\text{R}^{+})_3\text{X}^{-}$  and one or more kinds of lithium salt expressed in general formula:  
 $\text{LiX}$ .

**COPYRIGHT:** (C)2004,JPO&NCIPI



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-247176

(P2004-247176A)

(43) 公開日 平成16年9月2日(2004.9.2)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>

F I

テーマコード(参考)

H O 1 M 10/40

H O 1 M 10/40

A

5 H O 1 7

H O 1 M 4/66

H O 1 M 4/66

A

5 H O 2 9

H O 1 M 10/36

H O 1 M 10/36

A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2003-35774 (P2003-35774)  
(22) 出願日 平成15年2月13日(2003.2.13)

(71) 出願人 000162847  
ステラケミファ株式会社  
大阪府大阪市中央区淡路町3丁目6番3号  
NMプラザ御堂筋  
(74) 代理人 100088096  
弁理士 福森 久夫  
(72) 発明者 菊山 裕久  
大阪府泉大津市臨海町1丁目41番地ステ  
ラケミファ株式会社内  
(72) 発明者 脇 雅秀  
大阪府泉大津市臨海町1丁目41番地ステ  
ラケミファ株式会社内  
(72) 発明者 泉 浩人  
大阪府泉大津市臨海町1丁目41番地ステ  
ラケミファ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルミニウム不働態皮膜形成能を有する電解液及びリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】リチウム二次電池の正極集電体として使用されているアルミニウムに耐酸化性を付与することができ、リチウム二次電池電解液として好適な電解液を提供すること

【解決手段】一般式、

$NR^1R^2R^3R^4X^1$

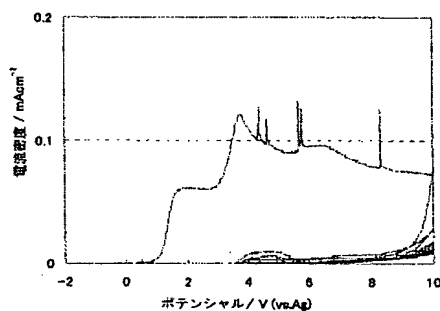
で表される一種類以上の脂肪族4級アンモニウム塩と一般式

$LiX^2$

で表される一種類以上のリチウム塩とを含むことを特徴とするアルミニウム不働態皮膜形成能を有する電解液。

【選択図】

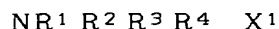
図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

一般式、



で表される一種類以上の脂肪族4級アンモニウム塩と

一般式



で表される一種類以上のリチウム塩とを含むことを特徴とするアルミニウム不動態皮膜形成能を有する電解液。

( $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  はエーテル基を含有してもよい炭素数1～8の炭化水素基、あるいはエーテル基を含有してもよい炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を示す。ただし、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$  のうち2個が互いに結合して環を形成していてもよい。 $\text{X}^1$  および $\text{X}^2$  は含フッ素アニオンである。)

## 【請求項2】

$\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  の少なくとも一方は $\text{BF}_4^-$  を含むことを特徴とする請求項1記載の電解液。

## 【請求項3】

$\text{X}^1$ 、 $\text{X}^2$  の少なくとも一方は $\text{BF}_4^-$  であることを特徴とする請求項1～2記載の電解液。

## 【請求項4】

$\text{BF}_4^-$  の含有量が電解液中の全アニオン数の0.5%以上であることを特徴とする請求項2又は3記載の電解液。

## 【請求項5】

該脂肪族4級アンモニウムカチオンの $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$  の少なくとも一つはエーテル基を含有することを特徴とする請求項1～4いずれか1項に記載の電解液。

## 【請求項6】

非プロトン性有機溶媒を含有することを特徴とする請求項1～5いずれか1項に記載の電解液。

## 【請求項7】

請求項1乃至6のいずれか1項記載の電解液を用いたことを特徴とするリチウム二次電池。

## 【請求項8】

集電体がアルミニウム又はアルミニウム合金からなることを特徴とする請求項7記載のリチウム二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明はアルミニウム不動態皮膜形成能を有する電解液及びリチウム二次電池に係る。

## 【0002】

## 【従来の技術】

## 【特許文献1】

特許第2981545号公報

近年、モバイル機器用電源としてリチウムイオン二次電池の性能が高められてきた。さらに今後も電力平準化電源・自動車用補助電源などの分野では、そのエネルギー密度の観点からリチウム二次電池の適用が期待されており高寿命化・高信頼性が望まれる。現状のリチウム二次電池は一般に正極活物質としてリチウムイオンが挿入脱離可能なセラミック酸化物、負極としてリチウム金属、またはリチウム合金、またはリチウムイオンを吸蔵放出する炭素材料、電解液としてリチウム塩を有機溶媒に溶解した溶液から構成される。

## 【0003】

しかしながら上記電解液に使用される有機溶媒は一般に揮発しやすく、可燃性のものであるため安全性に問題があった。これら有機溶媒に対して常温溶融塩はその不揮発性、難燃

性の利点からリチウムイオン電池への適用が期待できる。室温溶融塩の代表的な例として1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフロボレート(EMI・BF<sub>4</sub>)等が挙げられる。

【0004】

しかし、イミダゾリウム塩はリチウムよりも貴な電位で分解してしまう為リチウム二次電池への応用は困難であった。近年、より広い電位範囲で安定な常温溶融塩が検討されている。例えば特許第2981545号に示されるようなカチオン成分に脂肪族4級アンモニウム系の骨格を持つ常温溶融塩は5.8V以上の耐電圧を有しリチウム二次電池への適用が可能であるとされている。

【0005】

しかしながら、特許第2981545では負極に関する考察がなされているのみである。リチウム二次電池の正極集電体には、リチウム二次電池の高い電位に耐え、耐食性があることが要求され、同時に加工性・経済性の観点からアルミニウムが使用されている。それゆえ、電解液に対するアルミニウムの耐性が低い場合には、アルミニウムが劣化したり電解液中に溶出してしまい、電池性能の低下につながる。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、アルミニウムに耐酸化性を付与し、アルミニウムを腐食しないアルミニウム不動態皮膜形成能を有する電解液及び電気化学デバを提供することにある。

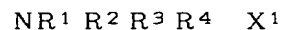
【0007】

【課題を解決するための手段】

上記課題を鑑み鋭意検討した結果、本発明者らが、特定の構造を有する脂肪族4級アンモニウムカチオンと特定のアニオンの組み合わせからなる脂肪族4級アンモニウム塩と、特定のリチウム塩とを含む電解液中においてはアルミニウムの劣化を抑制できることを見出し、正極集電体のアルミニウムを腐食しない特徴を有した電解液を提供するものである。

【0008】

本発明のアルミニウム不動態皮膜形成能を有する電解液は、一般式、



で表される一種類以上の脂肪族4級アンモニウム塩と

一般式



で表される一種類以上のリチウム塩とを含むことを特徴とするアルミニウム不動態皮膜形成能を有する電解液。

【0009】

(R<sup>1</sup>～R<sup>4</sup>はエーテル基を含有してもよい炭素数1～8の炭化水素基、あるいはエーテル基を含有してもよい炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を示す。ただし、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>のうち2個が互いに結合して環を形成していてもよい。X<sup>1</sup>およびX<sup>2</sup>は含フッ素アニオンである。)

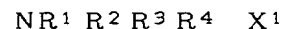
【発明の実施の形態】

以下本発明の実施の形態を詳細に説明する。

【0010】

本発明の電解液は

一般式、



で表される一種類以上の脂肪族4級アンモニウム塩と

一般式、



で表される一種類以上のリチウム塩

とを含む電解液である。

【0011】

$R^1 \sim R^4$  はエーテル基を含有してもよい炭素数1～8の炭化水素基、あるいはエーテル基を含有してもよい炭素数1～8のパーフルオロアルキル基を示す。ただし、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  のうち2個が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0012】

例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基などの炭化水素基、エーテル基を含んだ炭化水素基としてメトキシメチル基、メトキシエチル基、メトキシブチル基、メトキシプロピル基、メトキシブチル基、メトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基、メトキシオクチル基、エトキシメチル基、エトキシエチル基、エトキシプロピル基、エトキシブチル基、エトキシペンチル基、エトキシヘキシル基、エトキシヘプチル基、エトキシオクチル基、プロポキシメチル基、プロポキシエチル基、プロポキシプロピル基、プロポキシブチル基、ブトキシメチル基、ブトキシエチル基、ブトキシプロピル基、ブトキシブチル基、ヘトキシメチル基、ヘトキシエチル基、ヘトキシプロピル基、ヘトキシブチル基などが挙げられるがこれらの限りではない。またこれら例示された炭化水素基、或いはエーテル基を含有した炭化水素基の中の水素原子がフッ素原子で置換された構造を有していてもよい。

【0013】

対アニオン $X^1$ 、 $X^2$ としては $BF_4^-$ 、 $PF_6^-$ 、 $CF_3COO^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)(CF_3CO)^-$ 、 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 、 $(CF_3SO_2)_3C^-$ などが挙げられるがこれらの含フッ素アニオンに限定されるわけではない。

【0014】

本発明の電解液に関し、 $X^1$ 、 $X^2$ の少なくとも一方には $BF_4^-$ を含むことが好ましい。 $BF_4^-$ を含む場合には、アルミニウム集電体の耐食性が向上するという効果が達成される。もちろん $X^1$ 、 $X^2$ の両者に含んでもよい。また、 $X^1$ 、 $X^2$ の少なくとも一方が $BF_4^-$ であることがより好ましい。

【0015】

また、 $BF_4^-$ の含有量が電解液中の全アニオン数の0.5%以上であることが好ましく、より好ましいのは0.8%以上であり、特に好ましいのは1.0%以上である。0.5%を臨界値としてそれ以上とすることによりアルミニウム集電体の耐食性が向上するという顕著な効果が達成される。

なお、上限は塩の析出が生じない限り特に限定されるものではない。

【0016】

本発明の電解液に含まれる該4級アンモニウム塩およびリチウム塩の種類および数に関しては塩の析出が生じない限り特に限定されるものではない。

【0017】

該リチウム塩の濃度は0.01～1.5Mであることが好ましく、より好ましいのは0.05～1.4Mであり、特に好ましいのは0.1～1.3Mである。0.01M未満では、リチウム電池として作動するにはリチウムイオン濃度が不十分であり、1.5Mを超えると電解液の粘度が増加し電解液の抵抗が大きくなる。

【0018】

これら電解液の具体例としては

トリメチルプロピルアンモニウムビストリフロロメタンスルフォニルイミド+ $LiBF_4$

トリメチルブチルアンモニウムビストリフロロメタンスルフォニルイミド+ $LiBF_4$

ジメチルエチルプロピルアンモニウムビストリフロロメタンスルフォニルイミド+ $LiBF_4$

トリメチルメトキシメチルアンモニウムビストリフロロメタンスルフォニルイミド+ $LiBF_4$

ジメチルエチルメトキシメチルアンモニウムビストリフロロメタンスルフォニルイミド+ $LiBF_4$

ジメチルエチルメトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート+ $LiBF_4$

ジメチルエチルメトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート+LiPF<sub>6</sub>  
ジメチルエチルメトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート+LiClO<sub>4</sub>  
ジメチルエチルメトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート+LiTFSI  
ジメチルエチルメトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート+LiBETI  
ジメチルエチルメトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート+LiTFSM  
ジメチルエチルメトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレート+LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>  
などが挙げられるが、この限りではない。

【0019】

本発明の電解液は非プロトン性の有機溶媒を混合して用いてもよく、有機溶媒の種類は特に限定されるものではなく、通常のリチウム二次電池電解液に用いられているものと同様なものが使用できる。これら有機溶媒の具体例として以下のものが例示される。

【0020】

エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、アープチロラクトン、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、メチルフォルメート、メチルアセテート、メチルプロピオネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート

これらの有機溶媒は単独でも、2種類以上を混合して使用することも可能である。

【0021】

非プロトン性有機溶媒を混合して用いる電解液に関し、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>の少なくとも一方にはBF<sub>4</sub><sup>-</sup>を含むことが好ましく、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>の含有量が電解液中の全アニオン数の0.5%以上であることが好ましく、より好ましいのは0.8%以上であり、特に好ましいのは1.0%以上である。本発明の電解液に含まれる該4級アンモニウム塩およびリチウム塩の種類および数に関しては塩の析出が生じない限り特に限定されるものではない。

【0022】

該リチウム塩濃度は0.01~1.5Mであることが好ましく、より好ましいのは0.05~1.4Mであり、特に好ましいのは0.1~1.3Mである。4級アンモニウム塩濃度は、塩の析出が生じない限り特に限定しない。

【0023】

【実施例】

以下に本発明の代表例を示しながら具体的に説明する。なお、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0024】

(実施例1)

脂肪族4級アンモニウム塩としてジメチルエチルメトキシメチルアンモニウム(DMEMOMA)テトラフルオロボレート、リチウム塩としてリチウムテトラフルオロボレートからなる電解液中でアルミニウム電極上のサイクリックボルタモグラムの測定を行い、アルミニウムの耐酸化性能を調査した。

【0025】

ジメチルエチルメトキシメチルアンモニウムテトラフルオロボレートに体積モル濃度が0.5Mになるようにリチウムテトラフルオロボレートを混合し均一な溶液とした。電解液の調製は窒素雰囲気グローブボックス内にて行った。

【0026】

サイクリックボルタモグラムの測定には、作用極として厚さ25μmのアルミニウム箔(株式会社ニラコ製、純度99.5%)、参照極としてφ0.5mmの銀ワイヤー(株式会社ニラコ製、純度99.99%)、対極としてφ0.5mm×50mmの白金電極(BAS株式会社製、11-2233)を使用した。

【0027】

アルミニウム箔は5mm×50mmの短冊形に切断した。これら電極をアセトンで脱脂した後、PFA製のセル容器にとりつけた。電極を取り付けたセル容器を真空置換型グロー

ブボックスの前室で1時間真空乾燥した後、アルゴン雰囲気グローブボックス内に導入した。アルミニウム箔が5mm浸漬するまで、即ちアルミニウム箔と電解液の接触面積が $0.5\text{cm}^2$ になるように上記電解液をセル容器に注ぎ、 $50\text{mV/s}$ で10サイクルスキャンした。電気化学測定には北斗電工製、HZ-3000を使用した。

【0028】

サイクリックボルタモグラムの測定結果を図1示す。最初のスキャン時には $0.1\text{mA cm}^{-2}$ 程度の僅かな電流が観測されたが、2回目以降のスキャンでは初回のスキャン時に流れた電流が抑制され、10サイクル目にはほとんど電流が流れなくなった。

【0029】

(実施例2)

実施例1で用いた電解液以外は実施例1と同様な測定をおこなった。電解液として、ジメチルエチルメトキシメチルアンモニウム(DMEMOMA)ビス(トリフルオロメタンスルフォニル)イミドにリチウム塩としてリチウムビス(トリフルオロメタンスルフォニル)イミドを $0.42\text{M}$ およびリチウムテトラフルオロボレートを $0.035\text{M}$ 溶解させた溶液を用いた。最初のスキャン時には僅かな電流が観測されたが、2回目以降のスキャンでは初回のスキャン時に流れた電流が抑制され、10サイクル目にはほとんど電流が流れなくなった。

【0030】

(比較例)

比較例として、実施例1、2で用いた電解液以外は実施例1と同様な測定をおこなった。

【0031】

電解液としてジメチルエチルメトキシメチルアンモニウム(DMEMOMA)ビス(トリフルオロメタンスルフォニル)イミドにリチウム塩としてリチウムビス(トリフルオロメタンスルフォニル)イミドを $0.5\text{M}$ 溶解させた溶液を用いた。アルミニウム電極上のサイクリックボルタモグラム測定を行い、アルミニウムの耐酸化性能を調査した。

【0032】

サイクリックボルタモグラムの結果を図2に示す。2サイクル目以降も酸化電流が流れており、アルミニウム表面が不動態化されていない。

【0033】

【発明の効果】

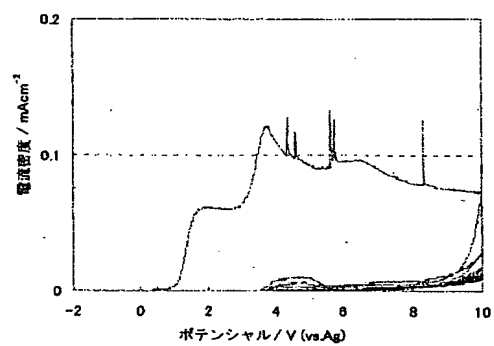
本発明の電解液はリチウム二次電池の正極集電体として使用されているアルミニウムに耐酸化性を付与することができ、リチウム二次電池電解液として好適である。

【図面の簡単な説明】

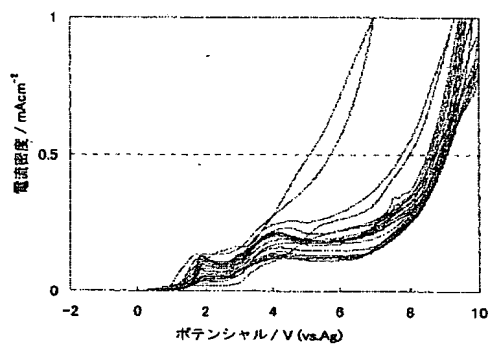
【図1】実施例1におけるサイクリックボルタモグラムの結果を示すグラフである。

【図2】比較例におけるサイクリックボルタモグラムの結果を示すグラフである。

【図1】



【図2】





(72)発明者 西田 哲郎

大阪府泉大津市臨海町1丁目4番地ステラケミファ株式会社内

(72)発明者 田代 康貴

大阪府泉大津市臨海町1丁目4番地ステラケミファ株式会社内

(72)発明者 山本 雅士

大阪府泉大津市臨海町1丁目4番地ステラケミファ株式会社内

Fターム(参考) 5H017 AA03 AS02 AS10 CC01 DD05 EE05

5H029 AJ13 AM02 AM03 AM04 AM05 AM09 CJ14 DJ07 EJ01 HJ10